



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑩ DE 196 00 018 A 1

⑤① Int. Cl. 6:  
**C 11 D 3/22**  
C 11 D 3/395  
C 11 D 3/386  
C 11 D 3/43  
D 06 L 1/12  
// C 07 H 3/06

②① Aktenz ichen: 196 00 018.1  
②② Anmeldetag: 3. 1. 96  
④③ Offenlegungstag: 10. 7. 97

DE 196 00 018 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Kottwitz, Beatrix, Dr., 40593 Düsseldorf, DE;  
Poethkow, Jörg, 40229 Düsseldorf, DE; Upadek,  
Horst, Dr., 40883 Ratingen, DE

≡ US 618 70 55

⑤④ Waschmittel mit bestimmten oxidierten Oligosacchariden

⑤⑦ Beim Einsatz sogenannter biologisch abbaubarer Builder-  
substanzen, worunter in der Natur vorkommende Stoffe  
oder möglichst gering abgewandelte Derivate von derartigen  
Naturstoffen verstanden werden, von denen man annimmt,  
daß sie eine bessere Abbaubarkeit aufweisen als syntheti-  
sche Polymere ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren,  
sucht man immer noch nach möglichst wirksamen Substan-  
zen. Es wurde gefunden, daß man vorteilhafterweise als  
Builder- beziehungsweise Cobuilderkomponente ein Oligo-  
saccharid einsetzen kann, welches an seinem ursprünglich  
reduzierenden Ende statt der Gruppe -CH(OH)-CHO eine  
Gruppe -COOH aufweist.

DE 196 00 018 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel, die als Builder- der Cobuilderkomponente ein Oligosaccharid enthalten, welches am reduzierenden Ende derart modifiziert worden ist, daß dort an Stelle einer Hydroxymethylaldehyd-Einheit eine Carboxyleinheit vorliegt.

Wasch- und Reinigungsmittel enthalten normalerweise neben den für die Wasch- beziehungsweise Reinigungsleistung unverzichtbaren Tensiden auch sogenannte Buildersubstanzen, welche die Aufgabe haben, die Leistung der Tenside zu unterstützen, indem sie Härtebildner, das heißt im wesentlichen Calcium- und Magnesiumionen, so aus der Waschlauge eliminieren sollen, daß sie nicht in negativer Weise mit den Tensiden wechselwirken. Ein bekanntes Beispiel für solche, die Primärwaschkraft verbessernden Buildersubstanzen ist Zeolith Na-A, welcher bekanntermaßen in der Lage ist, mit insbesondere Calciumionen so stabile Komplexe zu bilden, daß deren Reaktion mit wasserhärtebildenden Anionen, insbesondere Carbonat, zu unlöslichen Verbindungen unterdrückt wird. Zusätzlich sollen die Builder, insbesondere in Textilwaschmitteln, die Wiederablagerung des von der Faser oder allgemein von der zu reinigenden Oberfläche abgelösten Schmutzes wie auch durch die Reaktion von wasserhärtebildenden Kationen mit wasserhärtebildenden Anionen sich bildenden unlöslichen Verbindungen auf das gereinigte Textil beziehungsweise die Oberfläche verhindern. Zu diesem Zweck setzt man üblicherweise sogenannte Co-Builders, in der Regel polymere Polycarboxylate, ein, die neben ihrem Beitrag zum Sekundärwaschvermögen vorteilhafterweise auch eine Komplexbildungswirkung gegen die wasserhärtebildenden Kationen aufweisen.

Die vorliegende Erfindung will einen Beitrag zum Einsatz sogenannter biologisch abbaubarer Buildersubstanzen leisten, worunter in der Natur vorkommende Stoffe oder möglichst gering abgewandelte Derivate von derartigen Naturstoffen verstanden werden, von denen man annimmt, daß sie eine bessere Abbaubarkeit aufweisen als synthetische Polymere ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren.

Gegenstand der Erfindung ist ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Tensid, anorganischen Builder, Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, Bleichaktivator und/oder Enzym, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es als Builder- beziehungsweise Cobuilderkomponente ein Oligosaccharid enthält, welches an seinem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$  eine Gruppe  $-\text{COOH}$  aufweist.

Besonders überraschend ist, daß ein solches oxidativ modifiziertes Oligosaccharid unter Textilwaschbedingungen bei mindestens ebenso guten Aschewerten und mindestens ebenso guter Inkrustationsinhibierung eine deutlich bessere Vergraunungsinhibierung aufweist als übliche Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Oligosacchariden, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$  eine Gruppe  $-\text{COOH}$  enthalten, als Vergraunungsinhibitoren in Waschmitteln und wässrigen Waschflotten für die Textilwäsche. Ein Waschverfahren für Textilien in wässriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte unter Einsatz der genannten modifizierten Oligosaccharide als Vergraunungsinhibitoren ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Bevorzugtes Monomer im nach oxidativer Modifikation erfindungsgemäß einzusetzenden Builder beziehungsweise Cobuilder ist Glukose. Der mittlere Oligomerisierungsgrad, der als analytisch zu ermittelnde Größe auch gebrochene Zahlenwerte annehmen kann, liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10.

Das erfindungsgemäß als Builder beziehungsweise Cobuilder eingesetzte Oligosaccharid ist an seinem ursprünglich reduzierenden Ende oxidativ unter Verlust eines C-Atoms modifiziert worden. Falls das ursprünglich reduzierende Ende des Oligosaccharids eine Anhydroglukose-Einheit gewesen ist, liegt nach Modifikation eine Arabinonsäure-Einheit vor:



Diese oxidative Modifikation kann beispielsweise mit Hilfe von Fe-, Cu-, Ag-, Co- oder Ni-Katalysatoren, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 beschrieben, mit Hilfe von Pd-, Pt-, Rh- oder Os-Katalysatoren, wie in der europäischen Patentschrift EP 0 232 202 beschrieben, oder mittels eines Chinon/Hydrochinon-Systems im Alkalischen unter Zusatz von Sauerstoff und gegebenenfalls Nachbehandlung mit Wasserstoffperoxid erfolgen.

Bei dem mittels derartiger Oxidationsverfahren modifizierbaren Oligosaccharid-Ausgangsstoff handelt es sich vorzugsweise um ein Oligosaccharid mit einem Dextrose-Equivalent (DE) im Bereich von 20 bis 50, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind insbesondere sogenannte Glukosesirupe (DE 20-37) und Dextrine, die beide durch partielle Hydrolyse von Stärke, die nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden kann, zugänglich sind und die als solche oder in höherpolymerer Form, beispielsweise als Stärke in obengenannten Oxidationsverfahren eingesetzt werden können, wenn unter den Bedingungen der Oxidation auch ein entsprechender Abbau der Polymerkettenstruktur der Stärke stattfindet.

In erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln ist vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-% des oxidativ modifizierten Oligosaccharids, das normalerweise in Form seines Alkalisalzes eingesetzt wird, enthalten. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Waschverfahrens sind Konzentrationen an oxidativ modifiziertem Oligosaccharid in der Waschflotte von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, die als insbesondere teilchenförmige Feststoffe, Pasten, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoff im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, zusätzliche Buildersubstanzen, Sequen-

strierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, Abrasivmittel sowie Farb- und Duftstoffe, enthalten.

Vorzugsweise enthält ein erfindungsgemäßes Mittel zusätzlich zum oxidativ modifizierten Oligosaccharid einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen (Haupt-)Builder. Buildersubstanzen sind insgesamt in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P und gegebenenfalls Zeolith X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO<sub>2</sub> unter 0,95, insbesondere von 1 : 1,1 bis 1 : 12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> von 1 : 2 bis 1 : 2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> von 1 : 1,9 bis 1 : 2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub> · y H<sub>2</sub>O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · y H<sub>2</sub>O) bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ-Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 4 : 1 bis 10 : 1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 2 : 1.

Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Nitriotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>—C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C<sub>4</sub>—C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist.

Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, in denen kurzkettige Carbonsäuren, beispielsweise von C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol verestert sind. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei

60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 3 : 1 und insbesondere 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Unter diesen besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Solbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3000 und 10 000 auf. Weitere Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren gelangen in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, zum Einsatz.

Durch den Einsatz von wie oben beschrieben oxidativ modifizierten Oligosacchariden ist es möglich, auf derartige konventionelle organische Co-BUILDER vollständig zu verzichten, ohne daß man Einbußen der Leistung des Wasch- oder Reinigungsmittels erleidet. Gewünschtenfalls können die genannten konventionellen organischen Buildersubstanzen in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 4 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbesten von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkylsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethylester-ethylestern entstehen.

Derartige Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten. In erfindungsgemäßen Mitteln für die Reinigung von Geschirr können die genannten Untergrenzen jedoch unterschritten werden; der Tensidgehalt in derartigen Mitteln liegt vorzugsweise bei 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-%.

Als Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, die in erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, kommen insbesondere organische Persäuren, Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- beziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Falls ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind sie in Mengen von vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten, wobei Natriumpercarbonat besonders bevorzugt ist. Es kann nach bekannten Verfahren hergestellt und gewünschtenfalls in granularer Form konfektioniert beziehungsweise stabilisiert werden, wie es zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 91/15423, WO 92/17400, WO 92/17404, WO 93/04159, WO 93/04982, WO 93/20007, WO 94/03553, WO 94/05594, WO 94/14701, WO 94/14702, WO 94/24044, WO 95/02555, WO 95/02672, WO 95/06615, WO 95/15291 oder WO 95/15292 bekannt ist. Bevorzugt setzt man ein mit speziellen Boraten stabilisiertes Alkalipercarbonat, wie aus den europäischen Patentanmeldungen EP 459 625, EP 487 256 oder EP 567 140 bekannt, oder ein mit einer Kombination von Alkalisalzen umhülltes Alkalipercarbonat, wie aus den

europäischen Patentanmeldungen EP 623 553 oder EP 592 969 bekannt, ein.

Zu den gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Bleichaktivatoren gehören insbesondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder Peroxycarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben. Geeignet sind insbesondere Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen aufweisen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethyldiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Bleichaktivatorkombinationen können eingesetzt werden. Zusätzlich oder anstatt derartiger Bleichaktivatoren können als sogenannte Bleichkatalysatoren Salze beziehungsweise Komplexe von Übergangsmetallen, wie Mn, Co, oder Fe eingesetzt werden.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Hemicellulasen, Xylanasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzymstabilisatoren, zusätzliche Vergrauungsinhibitoren wie Carboxymethylcellulose, Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylpyrrolidin-N-oxid, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate.

Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Enzyme, Bleichmittel und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Flüssige beziehungsweise pastöse erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel in Form von üblichen Lösungsmitteln enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

#### Beispiele

#### Beispiel 1

#### Primärwaschkraft

Zu einem Basiswaschmittel BW, enthaltend 15 Gew.-% einer 2 : 1-Mischung aus Natriumalkylbenzolsulfonat und Natriumfettalkylsulfat, 1 Gew.-% Seife, 4 Gew.-% 5-fach ethoxylierten C<sub>12/18</sub>-Alkohol, 25 Gew.-% Zeolith Na-A, 16 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat, 6 Gew.-% TAED und auf 100 Gew.-% Enzymgranulate, Schauminhibitorgranulat, Wasser und Salze wurden, bezogen auf das Basiswaschmittel, 5,5 Gew.-% am reduzierenden Ende oxidativ modifizierter Oligosaccharid-Co-BUILDER B1 mit mittlerem Oligomerisierungsgrad ca. 2,5 (M1), 5,5 Gew.-% am reduzierenden Ende oxidativ modifizierter Oligosaccharid-Co-BUILDER B2 mit mittlerem Oligomerisierungsgrad ca. 15 (M2) beziehungsweise zum Vergleich 5,5 Gew.-% Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer (V1) gegeben.

Zur Bestimmung des Primärwaschvermögens wurde mit Staub/Hautfett (standardisierte Testanschmutzung) verunreinigtes Baumwollgewebe bei 90°C (Waschmitteldosierung 105 g; Wasserhärte 23° d) in einer Haushaltswaschmaschine (Miele® W914 Novotronic) gewaschen. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Remissionswerte in % (bestimmt unter Verwendung von Ba<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Weiß-Standard) als Ergebnis von Doppelbestimmungen

angegeben. Es zeigte sich, daß ein erfindungsgemäßes Mittel M1 der M2 ein geringfügig besseres Primärwaschvermögen aufweist als ein Mittel V1, welches lediglich konventionellen organischen Co-BUILDER enthält.

Tabelle 1

## Primärwaschkraft

Mittel	Remission [%]
M1	78,2
M2	77,4
V1	76,5

Beispiel 2

## Bestimmung des Sekundärwaschvermögens

Saubere Gewebeprouben wurden 25mal unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen mit den Mitteln M1 beziehungsweise V1 gewaschen, anschließend getrocknet, eingewogen und verascht. Nach dem Erkalten wurde der Glührückstand zurückgewogen. In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die so erhaltenen Aschewerte, ausgedrückt in Prozent der Einwaage, angegeben. Zum Vergleich ist der Anfangswert (nicht gewaschenes Gewebe) mit angegeben.

Tabelle 2

## Aschewerte [%]

Mittel	Asche [%] bei Gewebe		
	A	B	C
AW	0,37	0,12	1,05
M1	3,50	2,15	3,31
V1	4,12	2,36	3,45

Gewebe A: WFK-Testgewebe

B: Bleichnessel

C: Frottee

Zur Bestimmung der Inkrustation wurden wie oben beschrieben gewaschene Gewebeprouben ausgewogen und dann in einer 5%igen EDTA-Lösung mit einem Flottenverhältnis von 1 : 20 (Textileinwaage zu EDTA-Lösung) ausgekocht und anschließend mit destilliertem Wasser mehrmals gründlich gespült. Die Gewebe wurden getrocknet und wieder gewogen. Die Gewichtsdiiferenz der Proben vor und nach der Behandlung, ausgedrückt in Prozent der Einwaage, ergibt die lösliche Inkrustation.

Die extrustierten Gewebeabschnitte wurden anschließend wie oben beschrieben verascht. Die ermittelten Werte stellen die Restasche (unlösliche Anteile) dar.

Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

## Inkrustation und Restasche

Mittel	Inkrustation [%] bei Gewebe		Restasche [%] bei Gewebe	
	A	B	A	B
AW	2,69	2,00	0,13	0,05
M1	7,23	5,56	0,10	0,06
V1	8,25	5,69	0,12	0,05

Gewebe A: WFK-Testgewebe

B: Bleichnessel

Wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die Remission der 25 mal mit dem jeweiligen Mittel gewaschenen Testgewebe bestimmt, um die durch die Waschvorgänge hervorgerufene Vergrauung der Gewebe festzustellen. In der nachfolgenden Tabelle 4 sind die gemessenen Remissionswerte (niedrige Werte bedeuten hohe Vergrauung) als Mittelwerte von Doppelbestimmungen aufgeführt.

Tabelle 4

## Vergrauung [% Remission]

Mittel	bei Gewebe		
	A	B	C
AW	81,2	82,3	83,4
M1	73,2	75,7	75,6
V1	76,2	74,3	73,7

Gewebe A: WFK-Testgewebe

B: Bleichnessel

C: Frottee

## Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Tensid, anorganischen Builder, Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, Bleichaktivator und/oder Enzym, dadurch gekennzeichnet, daß es als Builder-beziehungsweise Cobuilderkomponente ein Oligosaccharid enthält, welches an seinem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$  eine Gruppe  $-\text{COOH}$  aufweist.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Oligomerisierungsgrad des modifizierten Oligosaccharids im Bereich von 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10 liegt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß am ursprünglich reduzierenden Ende des Oligosaccharids eine Arabinonsäure-Einheit vorliegt.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-% des oxidativ modifizierten Oligosaccharids enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% Builder, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis

30 Gew.-% Tensid, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% Enzym und/ der nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-% wassermischbares Lösungsmittel enthält.

6. Mittel für die Reinigung von Geschirr nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tensid enthält.

7. Verwendung von Oligosacchariden, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$  eine Gruppe  $-\text{COOH}$  aufweisen, als Vergrauungsinhibitoren in Waschmitteln für die Textilwäsche.

8. Verwendung von Oligosacchariden, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$  eine Gruppe  $-\text{COOH}$  aufweisen, als Vergrauungsinhibitoren in wäßrigen Waschflotten für die Textilwäsche.

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an oxidativ modifiziertem Oligosaccharid in der Waschflotte von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% beträgt.

10. Waschverfahren für Textilien in wäßriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte, dadurch gekennzeichnet, daß man Oligosaccharide, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$  eine Gruppe  $-\text{COOH}$  aufweisen, als Vergrauungsinhibitoren einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an oxidativ modifiziertem Oligosaccharid in der Waschflotte von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% beträgt.



### **Detergents Containing Certain Oxidized Oligosaccharides**

The invention relates to detergents which contain as their builder or co-builder component an oligosaccharide which has been modified at its reducing end in such a way, instead of a hydroxymethylene aldehyde unit, a carboxyl unit is present at that end.

In addition to surfactants essential to their cleaning performance, detergents normally contain so-called builders of which the function is to support the work of the surfactants by eliminating hardness salts, i.e. essentially calcium and magnesium ions, from the wash liquor so that they do not negatively interact with the surfactants. One well-known example of builders which improve single wash cycle performance is zeolite Na-A which is known to be capable of forming such stable complexes, particularly with calcium ions, that their reaction with anions responsible for water hardness, particularly carbonate, to form insoluble compounds is suppressed. Another function of builders, particularly in laundry detergents, is to prevent redeposition of the soil detached from the fibers or generally from the surface to be cleaned and also insoluble compounds formed by the reaction of hardness-forming cations with hardness-forming anions onto the cleaned textile or rather onto the surface. So-called co-builders, generally polymeric polycarboxylates, are normally used for this purpose. In addition to the contribution they make towards multiple wash cycle performance, co-builders advantageously have a complexing effect on the cations responsible for water hardness.

The present invention seeks to make a contribution towards the use of so-called biologically degradable builders, i.e. naturally occurring substances or minimally modified derivatives thereof which are assumed to have better degradability than synthetic polymers of unsaturated mono- and dicarboxylic acids.

The present invention relates to a detergent containing surfactant, inorganic builder, oxygen-based bleaching agent, bleach activator and/or enzyme, characterized in that it contains an oligosaccharide containing a -COOH group instead of a -CH(OH)-CHO group at its originally reducing end as the builder or co-builder component.

It is particularly surprising that an oxidatively modified oligosaccharide of the type in question should have a distinctly better redeposition-inhibiting effect under washing conditions than conventional acrylic acid/maleic acid copolymers for at least the same ash values and at least the same incrustation-inhibiting effect. Accordingly, the present invention also relates to the use of oligosaccharides containing a -COOH group instead of a -CH(OH)-CHO group at their originally reducing end as redeposition inhibitors in detergents and water-containing wash liquors for washing fabrics. The present invention also relates to a process for washing textiles in water-containing and, in particular, surfactant-containing liquors using the modified oligosaccharides mentioned as redeposition inhibitors.

The preferred monomer in the builder or co-builder to be used in accordance with the invention after oxidative modification is glucose. The average degree of oligomerization  $n$ , which - as an analytically determined quantity - may even be a broken number, is preferably in the range from 2 to 20 and more preferably in the range from 2 to 10.

The oligosaccharide used as builder or co-builder in accordance with the invention has been oxidatively modified with the loss of a carbon atom at its originally reducing end. If the originally reducing end of the oligosaccharide was an anhydroglucose unit, an arabonic acid unit is present after the modification:



This oxidative modification may be carried out, for example, with Fe,

Cu, Ag, Co or Ni catalysts, as described in International patent application **WO 92/18542**, with Pd, Pt, Rh or Os catalysts, as described in **EP 0 232 202**, or with a quinone/hydroquinone system in alkaline medium in the presence of oxygen, optionally followed by aftertreatment with hydrogen peroxide.

The oligosaccharide starting material modifiable by such oxidation processes is preferably an oligosaccharide with a dextrose equivalent (DE) of 20 to 50, the DE being a standard measure of the reducing effect of a polysaccharide by comparison with dextrose which has a DE of 100. Suitable polysaccharides are, in particular, so-called glucose sirups (DE 20 - 37) and dextrans which are both obtainable by partial hydrolysis of starch by conventional methods, for example by acid- or enzyme-catalyzed methods, and which may be used in the above-mentioned oxidation processes as such or in the form of higher polymers, for example in the form of starch, providing the polymer chain structure of the starch also undergoes corresponding degradation under the oxidation conditions.

The detergents according to the invention preferably contain 0.5% by weight to 10% by weight and more preferably 2% by weight to 7% by weight of the oxidatively modified oligosaccharide which is normally used in the form of its alkali metal salt. Concentrations of oxidatively modified oligosaccharide in the wash liquor of 0.001% by weight to 0.05% by weight are preferred both for the use according to the invention and for the washing process according to the invention.

In addition to the active substance used in accordance with the invention, the detergents according to the invention, which may be present in particular as particulate solids, pastes, homogeneous solutions or suspensions, may basically contain any known ingredients typically encountered in detergents. The detergents according to the invention may contain in particular surfactants, bleaching agents, bleach activators, water-miscible organic solvents, enzymes, additional builders, sequestering agents, electrolytes, pH regulators and other auxiliaries, such as optical brighteners,

dye transfer inhibitors, foam regulators, abrasives and dyes and perfumes.

In one preferred embodiment, a detergent according to the invention contains a water-soluble and/or water-insoluble organic and/or inorganic (main) builder in addition to the oxidatively modified oligosaccharide. Builders are present in the detergents according to the invention in total quantities of preferably up to 60% by weight and, more preferably, from 5% by weight to 40% by weight.

Particularly suitable water-soluble inorganic builders are polyphosphates, preferably sodium triphosphate. Particularly suitable water-insoluble, water-dispersible inorganic builders are crystalline or amorphous alkali metal aluminosilicates which are used in quantities of up to 50% by weight, preferably in quantities of not more than 40% by weight and - in liquid detergents in particular - in quantities of 1% by weight to 5% by weight. Of these crystalline or amorphous alkali metal aluminosilicates, detergent-quality crystalline sodium aluminosilicates, more particularly zeolite A, zeolite P and optionally zeolite X, are preferred. Quantities near the upper limit mentioned are preferably used in solid particulate detergents. Suitable aluminosilicates in particular contain no particles larger than 30  $\mu\text{m}$  in size, preferably at least 80% by weight consisting of particles less than 10  $\mu\text{m}$  in size. Their calcium binding power, which may be determined in accordance with **DE 24 12 837**, is generally in the range from 100 to 200 mg CaO per gram.

Suitable substitutes or partial substitutes for the aluminosilicate mentioned are crystalline alkali metal silicates which may be present either on their own or in admixture with amorphous silicates. The alkali metal silicates suitable for use as builders in the detergents according to the invention preferably have a molar ratio of alkali metal oxide to  $\text{SiO}_2$  of less than 0.95:1 and, more particularly, from 1:1.1 to 1:12 and may be present in amorphous or crystalline form. Preferred alkali metal silicates are the sodium silicates, more particularly the amorphous sodium silicates, with a molar ratio of  $\text{Na}_2\text{O}$

to  $\text{SiO}_2$  of 1:2 to 1:2.8. Those with a molar ratio of  $\text{Na}_2\text{O}$  to  $\text{SiO}_2$  of 1:1.9 to 1:2.8 may be produced by the process according to European patent application **EP 0 425 427**. Preferred crystalline silicates, which may be used on their own or in admixture with amorphous silicates, are crystalline layer silicates with the general formula  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , where  $x$  - the so-called modulus - is a number of 1.9 to 4 and  $y$  is a number of 0 to 20, preferred values for  $x$  being 2, 3 or 4. Crystalline layer silicates covered by this general formula are described, for example, in European patent application **EP 0 164 514**. Preferred crystalline layer silicates are those in which  $x$  in the above general formula assumes a value of 2 or 3. Both  $\beta$ - and  $\delta$ -sodium disilicates ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ) are particularly preferred,  $\beta$ -sodium disilicate being obtainable for example by the process described in International patent application **WO 91/08171**.  $\delta$ -Sodium silicates with a modulus of 1.9 to 3.2 may be produced in accordance with Japanese patent applications **JP 04/238 809** and **JP 04/260 610**. Substantially water-free crystalline alkali metal silicates with the above general formula, in which  $x$  is a number of 1.9 to 2.1, obtainable from amorphous alkali metal silicates as described in European patent applications **EP 0 548 559**, **EP 0 502 325** and **EP 0 452 428**, may also be used in detergents according to the invention. Another preferred embodiment of detergents according to the invention is characterized by the use of a crystalline sodium layer silicate with a modulus of 2 to 3 which may be obtained from sand and soda by the process according to European patent application **EP 0 436 835**. Crystalline sodium silicates with a modulus of 1.9 to 3.5 obtainable by the processes according to European patents **EP 0 164 552** and/or **EP 0 293 753** are used in another embodiment of detergents according to the invention. If an alkali metal aluminosilicate, more particularly zeolite, is present as an additional builder, the ratio by weight of aluminosilicate to silicate, expressed as water-free active substances, is preferably from 4:1 to 10:1. In detergents containing both amorphous and crystalline alkali metal silicates, the ratio by weight of amorphous alkali metal silicate to crystalline

alkali metal silicate is preferably 1:2 to 2:1 and more preferably 1:1 to 2:1.

The water-soluble organic builders include aminopolycarboxylic acids, more particularly nitrilotriacetic acid and ethylenediamine tetraacetic acid; polyphosphonic acids, more particularly aminotris(methylene phosphonic acid), ethylenediamine tetrakis(methylene phosphonic acid) and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid; polycarboxylic acids, more particularly citric acid and sugar acids, and polymeric (poly)carboxylic acids, more particularly the polycarboxylates obtainable by oxidation of polysaccharides according to International patent application **WO 93/16110**; polymeric acrylic acids, methacrylic acids, maleic acids and copolymers thereof which may also contain small amounts of polymerizable substances with no carboxylic acid functionality in copolymerized form. The relative molecular weight of the homopolymers of unsaturated carboxylic acids is generally in the range from 5,000 to 200,000 while the relative molecular weight of the copolymers is in the range from 2,000 to 200,000 and preferably in the range from 50,000 to 120,000, based on free acid. A particularly preferred acrylic acid/maleic acid copolymer has a relative molecular weight of 50,000 to 100,000. Suitable, but less preferred, compounds of this class are copolymers of acrylic acid or methacrylic acid with vinyl ethers, such as vinyl methyl ethers, vinyl esters, ethylene, propylene and styrene, in which the acid makes up at least 50% by weight. Other suitable water-soluble organic builders are terpolymers which contain two unsaturated acids and/or salts thereof as monomers and, as the third monomer, vinyl alcohol and/or a vinyl alcohol derivative or a carbohydrate. The first acidic monomer or its salt is derived from a monoethylenically unsaturated C<sub>3-8</sub> carboxylic acid and preferably from a C<sub>3-4</sub> monocarboxylic acid, more particularly from (meth)acrylic acid. The second acidic monomer or its salt may be a derivative of a C<sub>4-8</sub> dicarboxylic acid, preferably a C<sub>4-8</sub> dicarboxylic acid, maleic acid being particularly preferred. In this case, the third monomeric unit is formed by vinyl alcohol and/or by an esterified vinyl

alcohol. Vinyl alcohol derivatives in which short-chain carboxylic acids, for example C<sub>1-4</sub> carboxylic acids, are esterified with vinyl alcohol are particularly preferred. Preferred terpolymers contain 60% by weight to 95% by weight and, more particularly, 70% by weight to 90% by weight of (meth)acrylic acid or (meth)acrylate, more particularly acrylic acid or acrylate, and maleic acid or maleate and 5% by weight to 40% by weight and preferably 10% by weight to 30% by weight of vinyl alcohol and/or vinyl acetate. Preferred terpolymers are those in which the ratio by weight of (meth)acrylic acid or (meth)acrylate to maleic acid or maleate is between 1:1 and 4:1, preferably between 2:1 and 3:1 and more preferably between 2:1 and 2.5:1. Both the quantities and the ratios by weight are based on the acids. The second acidic monomer or its salt may even be a derivative of an allyl sulfonic acid substituted in the 2-position by an alkyl group, preferably by a C<sub>1-4</sub> alkyl group, or by an aromatic radical preferably derived from benzene or benzene derivatives. Preferred terpolymers contain 40% by weight to 60% by weight and, more particularly, 45% by weight to 55% by weight of (meth)acrylic acid or (meth)acrylate, more preferably acrylic acid or acrylate, 10% by weight to 30% by weight and preferably 15% by weight to 25% by weight of methallyl sulfonic acid or methallyl sulfonate and, as third monomer, 15% by weight to 40% by weight and preferably 20% by weight to 40% by weight of a carbohydrate. This carbohydrate may be, for example, a monosaccharide, disaccharide, oligosaccharide or polysaccharide, monosaccharides, disaccharides or oligosaccharides being preferred. Of these, sucrose is particularly preferred. The use of the third monomer presumably introduces predetermined weak spots into the polymer which are responsible for its ready biodegradability. These terpolymers may be produced in particular by the processes described in German patent **DE 42 21 381** and in German patent application **DE 43 00 772** and generally have a relative molecular weight in the range from 1,000 to 200,000, preferably in the range from 200 to 50,000 and more preferably in the range from 3,000 to 10,000. Other copolymers are those described in

German patent applications **DE 43 03 320** and **DE 44 17 734** which preferably contain acrolein and acrylic acid/acrylic acid salts or vinyl acetate as monomers. The organic builders may be used in the form of aqueous solutions, preferably 30 to 50% by weight aqueous solutions, above all for the production of liquid detergents. All the acids mentioned are generally used in the form of their water-soluble salts, more particularly alkali metal salts.

The use of oligosaccharides oxidatively modified as described above completely eliminates the need for such conventional organic co-builders without any adverse effect on the performance of the detergent. If desired, the conventional organic builders mentioned may be present in quantities of up to 5% by weight and, more particularly, in quantities of 1% by weight to 4% by weight. Quantities near the upper limit mentioned are preferably used in paste-form or liquid detergents according to the invention.

The detergents according to the invention may contain one or more surfactants, more particularly anionic surfactants, nonionic surfactants and mixtures thereof. Suitable nonionic surfactants are, in particular, alkyl glycosides and ethoxylation and/or propoxylation products of alkyl glycosides or linear or branched alcohols containing 12 to 18 carbon atoms in the alkyl moiety and 3 to 20 and preferably 4 to 10 alkyl ether groups. Corresponding ethoxylation and/or propoxylation products of N-alkylamines, vicinal diols, fatty acid esters and fatty acid amides, which correspond to the long-chain derivatives mentioned in regard to the alkyl moiety, and of alkylphenols containing 5 to 12 carbon atoms in the alkyl group may also be used.

Suitable anionic surfactants are, in particular, soaps and those containing sulfate or sulfonate groups with - preferably - alkali metal ions as cations. Preferred soaps are the alkali metal salts of saturated or unsaturated fatty acids containing 12 to 18 carbon atoms. These fatty acids need not even be completely neutralized. Suitable surfactants of the sulfate type include the salts of sulfuric acid semiesters of fatty alcohols containing 12 to 18 carbon atoms and the sulfation products of the above-mentioned nonionic



surfactants with a low degree of ethoxylation. Suitable surfactants of the sulfonate type include linear alkyl benzenesulfonates containing 9 to 14 carbon atoms in the alkyl moiety, alkane sulfonates containing 12 to 18 carbon atoms, olefin sulfonates containing 12 to 18 carbon atoms, which are formed in the reaction of corresponding monoolefins with sulfur trioxide, and  $\alpha$ -sulfofatty acid esters which are formed in the sulfonation of fatty acid methyl or ethyl esters.

Surfactants such as these are present in detergents according to the invention in quantities of preferably 5 to 50% by weight and, more preferably, 8 to 30% by weight. In dishwashing detergents according to the invention, however, they may be present in quantities below the lower limits mentioned. The surfactant content of dishwashing detergents is preferably from 0.1% by weight to 20% by weight and more preferably from 0.2% by weight to 5% by weight.

Suitable peroxygen-based bleaching agents which may be present in detergents according to the invention are, in particular, organic peracids, hydrogen peroxide and inorganic salts which yield hydrogen peroxide under washing conditions, such as perborate, percarbonate and/or persilicate. If solid peroxygen compounds are to be used, they may be employed in the form of powders or granules which may even be coated in known manner.

If a detergent according to the invention contains peroxygen compounds, they are present in quantities of, preferably, 10% by weight to 30% by weight and, more preferably, 15% by weight to 25% by weight, sodium percarbonate being particularly preferred. It may be produced by known methods and, if desired, compounded in granular form or stabilized, as known for example from International patent applications **WO 91/15423**, **WO 92/17400**, **WO 92/17404**, **WO 93/04159**, **WO 93/04982**, **WO 93/20007**, **WO 94/03553**, **WO 94/05594**, **WO 94/14701**, **WO 94/14702**, **WO 94/24044**, **WO 95/02555**, **WO 95/02672**, **WO 95/06615**, **WO 95/15291** or **WO 95/15292**. An alkali metal percarbonate stabilized with special borates, as known from European patent

applications **EP 459 625**, **EP 487 256** or **EP 567 140**, or an alkali metal percarbonate coated with a combination of alkali metal salts, as known from European patent applications **EP 623 553** and **EP 592 969**, is preferably used.

The bleach activators optionally present in the detergents according to the invention include in particular compounds which form optionally substituted perbenzoic acid and/or peroxocarboxylic acids containing 1 to 10 carbon atoms and, more particularly, 2 to 4 carbon atoms under perhydrolysis conditions. Particularly suitable substances are those which contain O- and/or N-acyl groups with the number of carbon atoms mentioned and/or optionally substituted benzoyl groups. Preferred bleach activators are polyacylated alkylenediamines, more particularly tetraacetyl ethylenediamine (TAED), acylated glycolurils, more particularly tetraacetyl glycoluril (TAGU), acylated triazine derivatives, more particularly 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT), acylated phenol sulfonates, more particularly nonanoyl or isononanoyl oxybenzenesulfonate, acylated polyhydric alcohols, more particularly triacetin, ethylene glycol diacetate and 2,5-diacetoxy-2,5-dihydrofuran, acetylated sorbitol and mannitol and acylated sugar derivatives, more particularly pentaacetyl glucose (PAG), pentaacetyl fructose, tetraacetyl xylose and octaacetyl lactose, and acetylated, optionally N-alkylated glucamine and gluconolactone. The bleach activator combinations known from German patent application **DE 44 43 177** may also be used. Salts or complexes of transition metals, such as Mn, Co or Fe, may be used in addition to or instead of the bleach activators mentioned above.

Enzymes suitable for use in the detergents include those from the class of proteases, lipases, cutinases, amylases, pullulanases, hemi-cellulases, xylanases, cellulases, oxidases and peroxidases and mixtures thereof. Particularly suitable enzymes are those obtained from fungi or bacteria, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudo-*

alcaligenes or *Pseudomonas cepacia*. The enzymes optionally used may be adsorbed onto supports and/or encapsulated in shell-forming substances to protect them against premature inactivation, as described in International patent applications **WO 92/11347** or **WO 94/23005**. They are present in detergents according to the invention in quantities of preferably not more than 5% by weight and, preferably, between 0.2 and 2% by weight.

Organic solvents suitable for use in the detergents according to the invention, particularly where they are present in liquid or paste-like form, include alcohols containing 1 to 4 carbon atoms, more particularly methanol, ethanol, isopropanol and *tert.*butanol, diols containing 2 to 4 carbon atoms, more particularly ethylene glycol and propylene glycol, and mixtures thereof and the ethers derived from compounds belonging to the classes mentioned above. Water-miscible solvents such as these are present in the detergents and disinfectants according to the invention in quantities of preferably not more than 30% by weight and, more preferably, between 6% by weight and 20% by weight.

In order to establish a required pH value which is not self-adjusting through the mixing of the other components, the detergents according to the invention may contain system-compatible and environmentally compatible acids, more particularly citric acid, acetic acid, tartaric acid, malic acid, lactic acid, glycolic acid, succinic acid, glutaric acid and/or adipic acid, and also mineral acids, more particularly sulfuric acid, or bases, more particularly ammonium or alkali metal hydroxides. pH regulators such as these are present in the detergents according to the invention in quantities of preferably not more than 20% by weight and, more preferably, between 1% by weight and 17% by weight.

The detergents may additionally contain other ingredients typically encountered in detergents. These optional ingredients include in particular enzyme stabilizers, additional redeposition inhibitors, such as carboxymethyl cellulose, dye transfer inhibitors, for example polyvinyl pyrrolidone or polyvinyl

pyridine-N-oxide, foam inhibitors, for example organopolysiloxanes or paraffins, and optical brighteners, for example stilbene disulfonic acid derivatives.

The production of solid detergents according to the invention does not involve any difficulties and may be carried out in known manner, for example by spray drying or granulation, enzymes, bleaching agents and any other heat-sensitive ingredients optionally being added separately at a later stage.

To produce detergents according to the invention with a high bulk density, for example in the range from 650 g/l to 950 g/l, a process comprising an extrusion step as known from European patent **EP 486 592** is preferably used. Liquid or paste-form detergents according to the invention in the form of solutions containing typical solvents are generally produced simply by mixing the ingredients which may be added to an automatic mixer either as such or in the form of solutions.

### Examples

#### Example 1: Single wash cycle performance

To a basic detergent **BD** containing 15% by weight of a 2:1 mixture of sodium alkyl benzenesulfonate and sodium fatty alkyl sulfate, 1% by weight of soap, 4% by weight of 5x ethoxylated C<sub>12/18</sub> alcohol, 25% by weight of zeolite Na-A, 16% by weight of sodium perborate monohydrate, 6% by weight of TAED and - to 100% by weight - enzyme granules, foam inhibitor granules, water and salts were added (based on the basic detergent) 5.5% by weight of oligosaccharide co-builder **B1** oxidatively modified at its reducing end with an average degree of oligomerization of about 2.5 (**D1**), 5.5% by weight of oligosaccharide co-builder **B2** oxidatively modified at its reducing end with an average degree of oligomerization of about 15 (**D2**) and - for comparison - 5.5% by weight of maleic acid/acrylic acid copolymer (**C1**).

To determine single wash cycle performance, cotton fabrics soiled with

dust/sebum (standardized test soil) were washed in a domestic washing machine (Miele® W914 Novotronic) at 90°C (detergent dosage 105 g; water hardness 23°d). The reflectance values in % (determined using Ba<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as white standard) are shown in Table 1 below as the result of double measurements. It was found that a detergent **D1** or **D2** according to the invention has slightly better single wash cycle performance than a detergent **C1** containing only a conventional organic co-builder.

Table 1: Single wash cycle performance

Detergent	Reflectance [%]
<b>D1</b>	78.2
<b>D2</b>	77.4
<b>C1</b>	76.5

Example 2: Determination of multiple wash cycle performance

Clean fabric samples were washed 25 times with detergents **D1** and **C1** under the conditions described in Example 1 and were then dried, weighed and reduced to ashes. After cooling, the ignition residue was reweighed. The resulting ash values, expressed in % of the original weight, are shown in Table 2 below. The initial value (unwashed fabric) is also shown for comparison.

Table 2: Ash values [%]

Detergent	Ash [%] for fabric		
	A	B	C
IV	0.37	0.12	1.05
D1	3.50	2.15	3.31
C1	4.12	2.36	3.45

Fabric **A:** WFK test fabric

**B:** bleached cotton cloth

**C:** terry

To determine incrustation, fabric samples washed as described above were weighed, boiled in a 5% EDTA solution with a liquor ratio of 1:20 (weighed fabric samples to EDTA solution) and then thoroughly rinsed several times with distilled water. The fabric samples were dried and reweighed. The difference in the weight of the samples before and after the treatment, expressed as a percentage of the original weight, represents the soluble incrustation.

The decrusted fabric samples were then reduced to ashes as described above. The values obtained represent the residual ash values (insoluble components). The test results are set out in Table 3 below.

Table 3: Incrustation and residual ash

Detergent	Incrustation [%] for fabric		Residual ash [%] for fabric	
	A	B	A	B
IV	2.69	2.00	0.13	0.05
D1	7.23	5.56	0.10	0.06
V1	8.25	5.69	0.12	0.05

Fabric: **A:** WFK test fabric

**B:** bleached cotton cloth

The reflectance of the test fabrics washed 25 times with the particular detergent was determined as described in Example 1 to determine the discoloration of the fabrics caused by washing. The measured reflectance values (low values signify serious discoloration) are set out in Table 4 below as the mean values of double measurements.

Table 4: Discoloration [% reflectance]

Detergent	Fabric		
	A	B	C
IV	81.2	82.3	83.4
D1	73.2	75.7	75.6
C1	76.2	74.3	73.7

**Fabric A:**    WFT test fabric

**B:**    bleached cotton cloth

**C:**    terry



**CLAIMS**

1. A detergent containing surfactant, inorganic builder, oxygen-based bleaching agent, bleach activator and/or enzyme, characterized in that it contains an oligosaccharide with a -COOH group instead of a -CH(OH)-CH group at its originally reducing end as the builder or co-builder component.
2. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that the average degree of oligomerization of the modified oligosaccharide is in the range from 2 to 20 and, more particularly, in the range from 2 to 10.
3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, characterized in that an arabonic acid unit is present at the originally reducing end of the oligosaccharide.
4. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that it contains 0.5% by weight to 10% by weight and, more particularly, 2% by weight to 7% by weight of the oxidatively modified oligosaccharide.
5. A detergent as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that it contains up to 60% by weight and, more particularly, from 5% by weight to 40% by weight of builder, from 5% by weight to 50% by weight and, more particularly, from 8% by weight to 30% by weight of surfactant, from 10% by weight to 30% by weight and, more particularly, from 15% by weight to 25% by weight of oxygen-based bleaching agent, up to 5% by weight and, more particularly, from 0.2% by weight to 2% by weight of enzyme and/or not more than 30% by weight and, more particularly, from 6% by weight to 20% by weight of water-miscible solvent.
6. A dishwashing detergent as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that it contains from 0.1% by weight to 20% by weight and, more particularly, from 0.2% by weight to 5% by weight of surfactant.
7. The use of oligosaccharides with a -COOH group instead of a -CH(OH)-CHO group at their originally reducing end as redeposition inhibitors in laundry detergents.
8. The use of oligosaccharides with a -COOH group instead of a

-CH(OH)-CHO group at their originally reducing end as redeposition inhibitors in water-containing wash liquors for washing fabrics.

9. The use claimed in claim 8, characterized in that the concentration of oxidatively modified oligosaccharide in the wash liquor is from 0.001% by weight to 0.05% by weight.

10. A process for washing fabrics in water-containing and, more particularly, surfactant-containing liquors, characterized in that oligosaccharides with a -COOH group instead of a -CH(OH)-CHO group at their originally reducing end are used as redeposition inhibitors.

11. A process as claimed in claim 10, characterized in that the concentration of oxidatively modified oligosaccharide in the wash liquor is from 0.001% by weight to 0.05% by weight.

**Replacement page****CLAIMS**

1. A detergent containing surfactant, inorganic builder, oxygen-based bleaching agent, bleach activator and/or enzyme, characterized in that it contains as its builder or co-builder component an oligosaccharide which bears a -COOH group instead of a -CH(OH)-CH) group at its originally reducing end and which has an average degree of oligomerization of 2 to 20.
2. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that the average degree of oligomerization of the modified oligosaccharide is in the range from 2 to 10.
3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, characterized in that an arabonic acid unit is present at the originally reducing end of the oligosaccharide.
4. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that it contains 0.5% by weight to 10% by weight and, more particularly, 2% by weight to 7% by weight of the oxidatively modified oligosaccharide.
5. A detergent as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that it contains up to 60% by weight and, more particularly, from 5% by weight to 40% by weight of builder, from 5% by weight to 50% by weight and, more particularly, from 8% by weight to 30% by weight of surfactant, from 10% by weight to 30% by weight and, more particularly, from 15% by weight to 25% by weight of oxygen-based bleaching agent, up to 5% by weight and, more particularly, from 0.2% by weight to 2% by weight of enzyme and/or not more than 30% by weight and, more particularly, from 6% by weight to 20% by weight of water-miscible solvent.
6. A dishwashing detergent as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that it contains from 0.1% by weight to 20% by weight and, more particularly, from 0.2% by weight to 5% by weight of surfactant.
7. The use of oligosaccharides with a -COOH group instead of a -CH(OH)-CHO group at their originally reducing end and an average degree

of oligomerization of 2 to 20 as redeposition inhibitors in laundry detergents.

8. The use of oligosaccharides with a  $\text{-COOH}$  group instead of a  $\text{-CH(OH)-CHO}$  group at their originally reducing end and an average degree of oligomerization of 2 to 20 as redeposition inhibitors in water-containing wash liquors for washing fabrics.

9. The use claimed in claim 8, characterized in that the concentration of oxidatively modified oligosaccharide in the wash liquor is from 0.001% by weight to 0.05% by weight.

10. A process for washing fabrics in water-containing and, more particularly, surfactant-containing liquors, characterized in that oligosaccharides with a  $\text{-COOH}$  group instead of a  $\text{-CH(OH)-CHO}$  group at their originally reducing end and an average degree of oligomerization of 2 to 20 are used as redeposition inhibitors.

11. A process as claimed in claim 10, characterized in that the concentration of oxidatively modified oligosaccharide in the wash liquor is from 0.001% by weight to 0.05% by weight.